

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 00 80 2114-8
Your Ref.: 4U 278 EP

PUBLICATION NUMBER : 63097675
PUBLICATION DATE : 28-04-88

APPLICATION DATE : 13-10-86
APPLICATION NUMBER : 61242684

APPLICANT : KONISHI KK;

INVENTOR : OKITSU TOSHINAO;

INT.CL. : C09J 5/00 C08J 5/12 C09J 3/16 // B29C 65/48 B29K 83:00

TITLE : METHOD OF BONDING OF VULCANIZED SILICONE RUBBER

ABSTRACT : PURPOSE: To bond a silicone rubber to the same material or a different material firmly in a short time, by using an adhesive containing a modified silicone polymer, an epoxy resin, and curing agents for them for bonding a vulcanized silicone rubber.

CONSTITUTION: A vulcanized silicone rubber without surface treatment may be bonded to the same material or a different material at room temperature by using an adhesive. Said adhesive contains as its effective components a modified silicone polymer comprising a polyoxypropylene having 1-3 terminal methoxysilane groups, a curing catalyst for this polymer, an epoxy resin, and a curing agent for the epoxy resin. A preferable amount of each component is: 30-70pts.wt. epoxy resin and 0.01-10pts.wt. curing catalyst for the silicone polymer, each based on 100pts.wt. modified silicone polymer; and 0.1-300pts.wt. curing agent for the epoxy resin, based on 100pts.wt. epoxy resin.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-97675

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月28日

C 09 J 5/00
C 08 J 5/12
C 09 J 3/16
// B 29 C 65/48
B 29 K 83:00

J G L
C E Q
J F P

8016-4J
8720-4F
6681-4J
7365-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 加硫シリコーンゴムの接着方法

⑯ 特 願 昭61-242684

⑰ 出 願 昭61(1986)10月13日

⑱ 発 明 者 小 杉 誠 一 埼玉県久喜市原353の1
⑱ 発 明 者 西 出 善 宗 埼玉県浦和市西堀1208番地
⑱ 発 明 者 沖 津 俊 直 東京都練馬区富士見台2の23の5
⑲ 出 願 人 コニシ株式会社 大阪府大阪市東区道修町2丁目6番地
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

加硫シリコーンゴムの接着方法

2. 特許請求の範囲

ポリオキシプロピレンの両末端に1～3個のメトキシシランが結合した変成シリコーンポリマーおよびその硬化触媒ならびにエポキシ樹脂およびその硬化剤を有効成分として含有した接着剤を用いて、加硫シリコーンゴム同志およびそのゴムを異種材料に、該ゴムを表面処理することなく、室温で接着することを特徴とする加硫シリコーンゴムの接着方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、ポリオキシプロピレンの両末端に1～3個のメトキシシランが結合したもの（以下変成シリコーンと略称する）、その硬化触媒、エポキシ樹脂、その硬化剤の4成分を有効成分として含有した接着剤を用いて、シリコーンゴム同志およびそのゴムと金属やプラスチックなどの異種

材料とを短時間で強固に接着させる方法に関するものである。

〔従来の技術〕

加硫シリコーンゴムは、その優れた耐熱性、耐寒性、耐薬品性および防汚染性などの特性により、電子機器、複写機および精密機器などに広く利用されている。このような加硫シリコーンゴム同志およびそのゴムと金属やプラスチックなどの異種材料とを接着させる場合に、接着物の表面処理なしに接着することは極めて困難であった。すなわち加硫シリコーンゴムは、表面自由エネルギーが低く、普通の接着剤では表面を濡らすことができないので、それら同志および異種材料との接着は、表面処理なしの場合には極めて難しかった。

加硫シリコーンゴムを接着する方法としては、下記の2つの方法が従来一般的に知られている。

(1) 表面処理法

特開昭54-124086号公報に示されているように、シリコーンゴムシートの表面に10% NaOH水溶液を塗布し、紙でふきとってから、シ

(2) シリコン生ゴムコンパウンドを接着剤とする方法。

シリコン生ゴムに過酸化ベンゾイルなど加硫剤等を配合したものを薄いシート状とし、これを加硫シリコンゴム同志の間、または加硫シリコンゴムと異種材料との間にはさんで圧着し、加熱して生ゴムを加硫させることにより接着する方法。

〔 弱明が解決しようとする問題点 〕

上記従来の技術のうち、(1)の方法は、表面処理するに手数を要するほか、表面処理に用いる薬品が皮膚を侵すおそれのある危険のことが多いという問題点がある。

また、上記(2)の方法は、生ゴムコンパウンドを製造するのに手数を要するのみでなく、これを加硫するのに高温で数時間加熱する必要があるという問題点があった。

【問題点を解決するための手段】

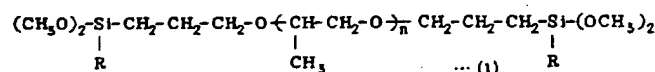
この発明は、上記従来技術における問題点を解

上記(1)式に示す変成シリコンポリマーは、分子量2000~8000であって、このポリマーをペーストとして、ジオクチルフタレート(DOP)等の希釈剤、炭酸カルシウム等の充填剤および錫系触媒を配合してペースト状としたものは、最近シーリング材として建築や工業用一般に広く利用されている。このような変成シリコンシーリング材は、モジュラスが一般に低く、接着剤として用いた場合には強度が必ずしも十分でない。

この発明の接着方法における接着剤組成物は、上記の変成シリコンポリマーおよびその硬化触媒ならびにエポキシ樹脂およびその硬化剤からなる4成分を有効成分として含有するものであつて、加硫シリコンゴム同志およびこのゴムと異種材料とを接着させる際に極めて良好な接着性を示す。これら4成分の配合割合は、変成シリコンポリマー100重量部に対してエポキシ樹脂30〜70重量部、変成シリコンポリマー100重量部に対してこのポリマーの硬化触媒0.01〜10重量部、およびエポキシ樹脂100重量部に対してこの樹脂の

決し、室温で容易に加硫シリコンゴム同志およびこのゴムと金属やプラスチックなどの異種材料とを接着させることができて、シリコンゴムが材破するまでのすぐれた接着性を示す接着方法を提供するものである。しかしてこの発明の加硫シリコンゴムの接着方法は、ポリオキシプロピレンの両末端に1〜3個のメトキシシランが結合した変成シリコンポリマーおよびその硬化触媒ならびにエポキシ樹脂およびその硬化剤を有効成分として含有した接着剤を用いて、加硫シリコンゴム同志およびそのゴムを異種材料に、該ゴムを裏面処理することなく、室温で接着することを特徴とする。

この発明の接着方法における接着剤組成物の成分として用いるポリオキシプロピレンの両末端に1〜3個のメトキシシランが結合した変成シリコーンポリマーは、例えば下記(1)式に示す化学式で示されるものである。



硬化剤 0.1 ~ 300 重量部が好ましい。なお、4 成分の配合割合は、各成分の種類によって異なるが、目的に応じて、上記の範囲で適宜その割合を選択することが好ましい。

この発明の接着方法における接着剤組成物の成分として用いるエポキシ樹脂としては、例えばノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、水添型ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、および各種脂環型エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば使用することができる。これらのエポキシ樹脂の中では、式 $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ で示されるエポキシ基を分子中に少なくとも 2 個含有するものがとくに好ましく、このようなエポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂類およびノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、一般に使用されている硬化剤であればよく特に限定されないが、例えばトリエチレンテトラミン、ジエチレントリ

アミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類；3級アミン塩；ポリアミド樹脂；イミダゾール類；無水フタル酸などの無水カルボン酸類などの化合物が挙げられる。

この発明の接層方法における接層剤組成物に用いられる変成シリコンポリマーの硬化触媒としては、シラノール縮合触媒を使用するのが好ましい。変成シリコンポリマーは硬化速度が遅いので縮合触媒を用いることが好ましく、シラノール縮合触媒として、ジブチル錫モノまたはジラウレート、ジブチル錫モノまたはジマレエート、ジブチル錫モノまたはジフタレート、オクチル酸錫などのようなカルボン酸の金属塩；アルキルチタン酸塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのアミン塩；ならびに他の酸性および塩基性触媒などを好適に用いることができる。

この発明の接層方法における接層剤組成物にお

〔作用〕

この発明の接層方法により、従来技術のように加硫シリコンゴムの表面を処理することなく、また熱源を要せず、室温で数時間にて、加硫シリコンゴム同志およびこのゴムと金属やプラスチックなどの異種材料とが容易に接層される。

〔実施例〕

実施例1～6および比較例1～2

ポリオキシプロピレンの両末端に1～3個のメトキシシランが結合した変成シリコンポリマーとして、鐘淵化学工業株式会社製の商品名MSP-300およびサイリルならびに信越化学工業株式会社製商品名POA-8を用い、エポキシ樹脂として油化シエルエポキシ株式会社製商品名エビコート828およびエビコート152を用いた。また変成シリコンポリマーの硬化触媒としてジブチル錫ジラウレートを使用し、エポキシ硬化剤として第1表に示す種々のアミンを用い、また、カップリング剤としてアミノシランを用いた。

上記の4成分の配合を第1表に示すような重量

比では、上記の4有効成分の他に、樹脂類、各種フィラー、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、顔料、発泡剤などの添加剤を必要に応じて添加してもよい。

例えば添加剤としてフィラーを使用する場合には、フィラーとして、ガラス繊維、マイカ、木粉、アスベスト、炭酸カルシウム、酸化チタン、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、石英、炭酸マグネシウム、亜鉛末類などの粉末を有効に用いることができる。

この発明の接層方法で用いられる接層剤組成物は、4有効成分中の変成シリコンポリマーおよびエポキシ樹脂硬化剤の2成分を予め混合したものと、エポキシ樹脂および変成シリコンポリマーの硬化触媒の2成分を予め混合したものとを2液となし、2液型接層剤組成物としても有効に用いることができる。

また、これらの成分のうち適当な組合せによっては1液型接層剤組成物となし、これを加熱硬化することによって使用することもできる。

部数で種々変えて混合し、実施例1～6で用いる接層剤組成物を得た。

比較のため、第1表に示すような配合重量部数により変成シリコンポリマー単独およびその硬化触媒を配合した組成物（比較例1）およびエポキシ樹脂単独およびその硬化剤を配合した組成物（比較例2）を調製した。

厚さ3mmで25×100mm寸法の加硫シリコンゴムのシート2枚を、実施例1～6および比較例1～2に示す組成物を用いて接層し、温度20℃、相対湿度50～70%の条件下、3日間養生放置後、常法通りはく離接層強さ（ $K_p/25$ mm）を測定し、その結果を第1表に示した。

第 1 表

		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
変成シリコンポリマー	MPS-300	100		50				100	
	サイリル			50	100	50	100		
	POA-8		100			50			
エポキシ樹脂	エポコート 828	30	40		50	35	30		100
	エポコート 152			50	10	35			
エポキシ樹脂の硬化剤	ジエチレントリアミン	2				2			
	DMP30 ⁽¹⁾		4	3	6	5			10
	イソホロンジアミン			2			3		
変成シリコンポリマーの硬化剤	ジブチルジシラウレート	1	2	1	2	0.5	2	2	
	カップリング剤		1	1		2			
はく離接着強さ (Kg/25mm)	サンディング処理あり	5.3	6.0 ⁽²⁾	6.0 ⁽²⁾	6.0 ⁽²⁾	6.0 ⁽²⁾	6.0 ⁽²⁾	1.5	0.2
	サンディング処理なし	3.0	3.2	3.3	3.8	3.2	2.9	1.0	0

注 (1) 2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール;
米国ローム・アンド・ハース社製商品名。
(2) シリコンゴム材が破断した。

定し、その結果を第 2 表に示した。

第 2 表

		シリコンゴム/アルミ板				シリコンゴム/ポリカーボネート板
		サンディング処理あり	サンディング処理なし			サンディング処理なし
はく離接着強さ (Kg/25mm)	実施例 4	6.5 ⁽¹⁾	4.3	引張接着強さ (Kg/cm ²)	実施例 4	2.0 ⁽¹⁾
	比較例 1	0.2	0		比較例 1	2.0

注 (1) シリコンゴム材が破断した。

第 2 表から明らかなように、比較例 1 に示す組成物を用いた方法で接着した場合には殆んど接着強さを示さなかったが、本発明にかかる実施例 4 に示す接着剤組成物を用いた方法で接着した場合には、サンディング処理の有無にかかわらず十分な接着強さを示した。

〔発明の効果〕

この発明の接着方法によると、ゴムの表面処理なしにかつ室温で加硫シリコンゴム同志および

第 1 表に示す結果から明らかなように、比較例 1 ～ 2 に示す組成物を用いた方法で接着した場合には殆んど接着強さを示さなかったが、本発明にかかる実施例 1 ～ 6 の接着剤組成物を用いた方法で接着した場合には、加硫シリコンゴムの表面のサンディング処理 (JIS R 6252 の AA 120 番エメリ布) の有無にかかわらず良好な接着強さを示した。

さらに、第 1 表に示す実施例 4 に示す接着剤組成物および比較のために比較例 1 に示す組成物を用い、上記に示した加硫シリコンゴムと JIS H 4100 および JIS A 1050P に規定される厚さ 2 mm のアルミ板とを接着し、温度 20℃、相対湿度 50～70% の条件下、3 日間養生後、はく離接着強さ (Kg/25mm) を測定し、その結果を第 2 表に示した。

また、厚さ 2 mm のポリカーボネート板と厚さ 1 mm で 1 cm × 1 cm 寸法の角型の加硫シリコンゴムとを実施例 4 および比較例 1 に示す組成物を用いて接着し、温度 20℃、相対湿度 50～70% の条件下、3 日間養生後、引張接着強さ (Kg/cm²) を測

そのゴムと金属やプラスチックなどの異種材料とを短時間で強固に接着することができる。

したがって複雑なシリコンゴムパーツを互いに接着させたり、加硫シリコンゴムを異種材料に容易で経済的に、かつ異種材料を熱変形させる心配なく接着させることができる。例えば、複写機、コンピューター、ビデオなどにはシリコンゴムローラーが広く用いられているが、この発明の接着方法を用いると、ローラーのゴムと金属芯棒とを接着するのに、従来のような生ゴムを用いる必要がなく、室温で容易に接着することができる。

このようにこの発明の接着方法は、加硫シリコンゴムを利用している複写機、電子機器、精密機器などの産業分野に広く利用することができ、工業的にきわめて価値のある方法である。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦